

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **05-029179**  
(43)Date of publication of application : **05.02.1993**

(51)Int.Cl. H01G 9/02  
H01G 9/04  
// C23C 14/16  
C23C 14/24

(21)Application number : **03-205528**  
(22)Date of filing : **22.07.1991**

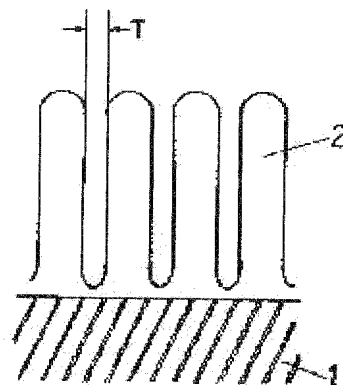
(71)Applicant : **ELNA CO LTD**  
(72)Inventor : **ADACHI KAZUYUKI**  
**MOCHIZUKI MITSURU**  
**KAZUHARA MANABU**

### (54) ELECTROLYTIC CAPACITOR

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain excellent developing of an electrostatic capacity and to prevent aging decrease of the capacity in an electrolytic capacitor in which a titanium vapor-deposited film and/or titanium nitride vapor-deposited film is used.

**CONSTITUTION:** An interval T of adjacent columns 2 and 2 is set to 50-5000 Angstrom, drive electrolyte in which aliphatic carboxylic acid or its ammonium salt or amine salt is dissolved, is used, and water content in a product is set to 0.5 to 8wt.%.





(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-29179

(43)公開日 平成5年(1993)2月5日

| (51)Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号  | F I | 技術表示箇所 |
|--------------------------|-------|---------|-----|--------|
| H 0 1 G 9/02             | 3 1 1 | 7924-5E |     |        |
| 9/04                     | 3 4 0 | 7924-5E |     |        |
| // C 2 3 C 14/16         |       | 8414-4K |     |        |
| 14/24                    |       | 7308-4K |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-205528

(22)出願日 平成3年(1991)7月22日

(71)出願人 000103220

エルナー株式会社

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

(72)発明者 安達 和幸

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

エルナー株式会社内

(72)発明者 望月 充

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

エルナー株式会社内

(72)発明者 数原 学

神奈川県藤沢市辻堂新町2丁目2番1号

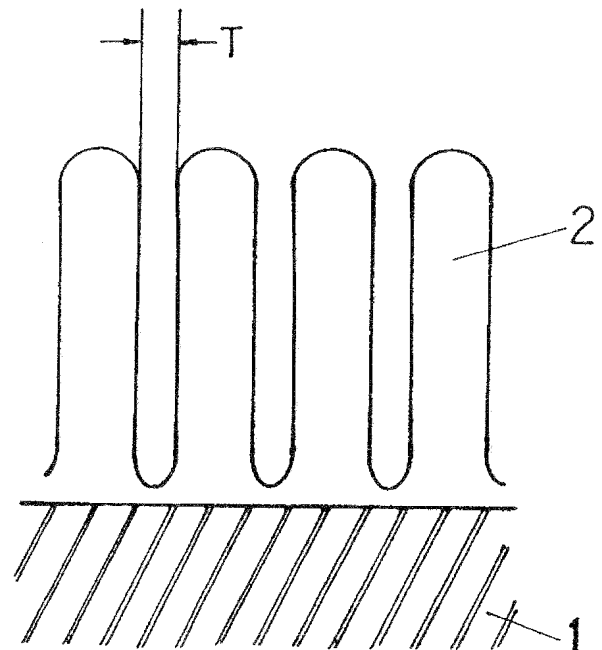
エルナー株式会社内

(54)【発明の名称】 電解コンデンサ

(57)【要約】

【目的】チタン蒸着膜および／または窒化チタン蒸着膜を使用した電解コンデンサにおいて、良好なる静電容量の発現性を得ること、および静電容量の経時低下を防止すること。

【構成】相隣なるカラム2、2の間隔Tを50～5000オングストロームとし、脂肪族カルボン酸またはそのアンモニウム塩もしくはアミン塩を溶解した駆動用電解液を使用し、製品中の水分を0.5ないし8wt%とした。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミニウム箔基材上にチタン薄膜および／または窒化チタン薄膜を厚さ0.05～0.5 $\mu$ mとして形成した電極箔を陰極箔とし、この陰極箔と陽極箔とをセパレータを介して巻回し、駆動用電解液として脂肪酸カルボン酸またはそのアンモニウム塩もしくはアミン塩を極性有機溶媒に溶解した液を用いたアルミニウム電解コンデンサにおいて、当該アルミニウム電解コンデンサ内の駆動用電解液中の水分が0.5ないし8wt%であることを特徴とする電解コンデンサ。

【請求項2】基材に実質上平滑なアルミニウム箔を使用し、かつアルミニウム箔基材上に相隣なるカラムの間隔が50～5000オングストロームのチタン薄膜および／または窒化チタン薄膜を形成したことを特徴とする請求項1に記載の電解コンデンサ。

【請求項3】極性有機溶媒がエチレングリコール類またはラクトン類であることを特徴とする請求項1に記載の電解コンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は基材表面に蒸着皮膜を形成した電解コンデンサに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】アルミニウムなどの弁作用金属の陽極箔と陰極箔をセパレータを介在させて巻回してコンデンサ素子とした電解コンデンサは、一般にコンデンサ素子に駆動用電解液を含浸し、アルミニウムなどの金属製ケースや合成樹脂製のケースにコンデンサ素子を収納し、密閉した構造を有する。

【0003】このような電解コンデンサの駆動用電解液としては従来、エチレングリコールや $\gamma$ -ブチロラクトンなどの極性有機溶媒の単体あるいはその混合物を主溶媒とし、これにカルボン酸またはその塩を溶質とし、また必要により糖類、水分、リン酸などを添加剤として溶解した電解液が一般に使用されている。

【0004】また、電解コンデンサの静電容量を高めるために、電極材料の基材であるアルミニウム箔の表面積を化学的あるいは電気化学的にエッチングにより拡大することが行なわれているが、エッチングが過度になるとアルミニウム箔表面の溶解が同時に進行して却って拡面率の増大を妨げることなどの理由から、エッチング技術による電極材料の静電容量の増大化には限界があった。このような問題点を解決するために、弁作用金属であるアルミニウム箔を基材とし該基材表面を粗面化した後に、この基材表面に蒸着法により蒸着皮膜を形成した電極材料を陰極として使用することも特開昭61-180420号、特開昭61-214420号、特開昭62-58609号、特開昭62-15813号、特開昭64-33918号、特開昭63-100711号、特開平1-304720号公報などにより知られている。

【0005】予め基材表面に物理的、化学的または電気化学的に微細な凹凸を形成すると、蒸着箔の静電容量を増加させる効果が認められる場合があるが、このような加工は基材の強度、伸度を著しく損ない、また凹凸加工工程を必要とするのでコスト面で不利な選択を強いられていた。

【0006】また、蒸着方法について種々の提案が特開昭56-29669号、特開昭64-33915号、特開昭64-33918号公報などにより知られている。即ち、蒸着角度を付けたり、基材を冷却しつつ蒸着することによりチタンを柱状に形成させ、静電容量の発現を達成することが知られている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】実質的に平滑なアルミニウム箔の基材にチタンを柱状に蒸着により形成させる場合、即ち、図1にチタン蒸着箔皮膜構造の模式図を示すが、アルミニウム基材1上に形成されたチタンの柱状物（以下、カラムという）2と他のカラム2の間隔Tが密であると、相隣なるカラム2、2間に上述した駆動用電解液が充分に含浸されずに初期性能における静電容量の発現性が低下し、さらに電解コンデンサの高温負荷試験（105℃、1000時間）による静電容量も経時的に低下し易いという問題点があった。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】このような課題を解決するために、本発明者らは種々の実験および検討を行なった結果、チタン薄膜および／または窒化チタン薄膜の相隣なるカラムの間隔（隙間）が50オングストローム未満であると、駆動用電解液の含浸性が悪く、静電容量の発現性が乏しいということが判明した。また、相隣なるカラムの間隔（隙間）が50オングストローム以上であると、駆動用電解液の含浸性が改善され、静電容量の発現性が良好になるということが判明した。

【0009】さらに、駆動用電解液として極性有機溶媒に脂肪酸カルボン酸、またはそのアンモニウム塩もしくはアミン塩を溶解して使用し、電解コンデンサ（製品）中の駆動用電解液の水分を0.5～8wt%とすると、電解コンデンサの高温負荷試験（105℃、1000時間）による静電容量の経時低下も改善でき、かつ電解コンデンサの損失角の正接も低くでき、さらに電解液の火花電圧を高く保持できることが判明した。

【0010】本発明において、基材としてはアルミニウム箔が好適に使用され、上述のような微細な凹凸が形成されたアルミニウム箔基材であっても、また実質上平滑なアルミニウム箔基材であってもよい。平滑なアルミニウム箔を基材に用いることは、引張強度や伸度を損わずに基材の厚さを薄くすることが可能であり、またコスト的にも粗面化する工程が不要なために有利である。このような基材はコンデンサ素子の陽極箔としても使用できるが、陰極箔として使用するのがむしろ好ましい。



【0011】一方、本発明に用いられるコンデンサ素子の陰極箔としては、5～60 $\mu$ mの厚さの実質上平滑なアルミニウム箔が基材として使用されるが、特に10～40 $\mu$ mのものが好適に使用される。アルミニウム基材へのチタンの付着形成法としては抵抗加熱蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、CVD法などを例示することができる。また、真空中または酸素ガス、窒素やアルゴンなどの不活性ガスなどの雰囲気中で0.05～0.50 $\mu$ mの厚さに付着形成するのが好ましい。特に窒素ガス中で蒸着条件を選ぶと窒化チタン蒸着膜を形成させることができる

【0012】本発明において使用される駆動用電解液の有機極性溶媒としては、電解コンデンサに通常使用される有機極性溶媒であればいずれも使用できる。

【0013】好ましい溶媒としては、アミド類、ラクトン類、グリコール類、硫黄化合物類、ケトン類、エーテル類または炭酸塩類が使用できる。好ましい具体例としては、炭酸プロピレン、N、N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、エチレンシアノヒドリン、エチレングリコール、エチレングリコールモノまたはジアルキルエーテル、3-アルキル-1,3-オキサゾリジン-2-オンなどが使用できる。特に好ましくは、ラクトン類、エチレングリコール類などが用いられる。

【0014】本発明において使用される駆動用電解液の溶質としては脂肪酸カルボン酸またはその塩、例えば鎖式モノカルボン酸またはその塩、鎖式ジカルボン酸またはその塩、不飽和ジカルボン酸またはその塩、トリカルボン酸またはその塩などが採用される。

【0015】好ましい溶質としては、ギ酸やドデシル酸に代表される鎖式モノカルボン酸またはその塩、アジピン酸やセバシン酸に代表される鎖式ジカルボン酸またはその塩、マレイン酸やシトラコン酸などの不飽和ジカルボン酸またはその塩、クエン酸に代表されるトリカルボン酸またはその塩を例示することができる。特に好ましくは鎖式ジカルボン酸または不飽和ジカルボン酸のアンモニウムまたはアミン塩が採用される

【0016】また、塩としてはアンモニウム塩、第1～第3級アミン塩を例示することができる。アミン塩としては、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ジメチルエチルアミンが好ましい。また、伝導度を高めるために水分を添加するが、コンデンサ特性の経時変化を抑止するために電解コンデンサ中の水分が8wt%以下、好ましくは6wt%以下、特に好ましくは4wt%以下が採用される。

【0017】電解コンデンサとしての製品中の水分は本発明に記載の溶媒と溶質の組合せにおいて、製品の損失角の正接を下げる効果および電解液の火花電圧を高める

効果があるので水分が過度に少ないものは好ましくなく、少なくとも0.2wt%以上、特に好ましくは0.5wt%以上が採用される。

【0018】製品中の水分は含浸に使用される調製電解液中の水分、セパレータの吸蔵水および含浸時の雰囲気（空气中）の水分により左右されるので、調製電解液中の水分管理と同時にセパレータの水分、雰囲気湿度を管理することにより制御される。

【0019】

【実施例】

【0020】＜実施例1＞厚さ12 $\mu$ m、引張強度1.2Kg/cm<sup>2</sup>中の平滑なアルミニウム基材に相隣なるコラムの間隔が100オングストロームであるチタンの蒸着皮膜を0.1 $\mu$ mの厚さに形成し、これを陰極箔とし、陽極酸化皮膜の形成された90 $\mu$ mの陽極箔とともにセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を製作し、このコンデンサ素子に、水分3wt%、エチレングリコール74wt%、アジピン酸アンモニウム23wt%からなる駆動用電解液を含浸させ、定格25V・3300 $\mu$ Fの電解コンデンサを製作した。製品中の電解液中水分は4.8wt%であった。静電容量の発現性を調べるために、電解コンデンサの静電容量を測定したところ、3360 $\mu$ Fであった。

【0021】＜実施例2＞厚さ12 $\mu$ m、引張強度1.2Kg/cm<sup>2</sup>中の平滑なアルミニウム基材に相隣なるコラムの間隔が100オングストロームであるチタンの蒸着皮膜を0.1 $\mu$ mの厚さに形成し、これを陰極箔とし、陽極酸化皮膜の形成された90 $\mu$ mの陽極箔とともにセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を製作し、このコンデンサ素子に、水分1wt%、エチレングリコール74wt%、セバシン酸アンモニウム25wt%からなる駆動用電解液を含浸させ、定格25V・3300 $\mu$ Fの電解コンデンサを製作した。製品中の電解液中水分は3.1wt%であった。静電容量の発現性を調べるために、電解コンデンサの静電容量を測定したところ、3320 $\mu$ Fであった。

【0022】＜実施例3＞厚さ12 $\mu$ m、引張強度1.2Kg/cm<sup>2</sup>中の平滑なアルミニウム基材に相隣なるコラムの間隔が100オングストロームである窒化チタンの蒸着皮膜を0.1 $\mu$ mの厚さに形成し、これを陰極箔とし、陽極酸化皮膜の形成された90 $\mu$ mの陽極箔とともにセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を製作し、このコンデンサ素子に、水分1wt%、エチレングリコール74wt%、マレイン酸アンモニウム25wt%からなる駆動用電解液を含浸させ、定格25V・3300 $\mu$ Fの電解コンデンサを製作した。製品中の電解液中水分は3.0wt%であった。静電容量の発現性を調べるために、電解コンデンサの静電容量を測定したところ、3300 $\mu$ Fであった。

【0023】＜実施例4＞厚さ20 $\mu$ m、引張強度2.

10

20

30

40

50



0 K g / c m 巾の平滑なアルミニウム基材に相隣なるカラムの間隔が100オングストロームである窒化チタンの蒸着皮膜を0.1  $\mu$ mの厚さに形成し、これを陰極箔とし、陽極酸化皮膜の形成された90  $\mu$ mの陽極箔とともにセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を製作し、このコンデンサ素子に、水分0.5 wt %、 $\gamma$ -ブチロラクトン40 wt %、エチレングリコール34 wt %、シトラコン酸アンモニウム25.5 wt %からなる駆動用電解液を含浸させ、定格25 V  $\cdot$  3300  $\mu$ Fの電解コンデンサを製作した。製品中の電解液中水分は1.2 wt %であった。静電容量の発現性を調べるために、電解コンデンサの静電容量を測定したところ、3315  $\mu$ Fであった。

【0024】<実施例5>厚さ20  $\mu$ m、引張強度2.0 K g / c m 巾の平滑なアルミニウム基材に相隣なるカラムの間隔が100オングストロームであるチタンの蒸着皮膜を0.1  $\mu$ mの厚さに形成し、これを陰極箔とし、陽極酸化皮膜の形成された90  $\mu$ mの陽極箔とともにセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を製作し、このコンデンサ素子に、水分0.5 wt %、 $\gamma$ -ブチロラクトン40 wt %、エチレングリコール34 wt %、シトラコン酸15.5 wt %、トリエチルアミン10 wt %からなる駆動用電解液を含浸させ、定格25 V  $\cdot$  3300  $\mu$ Fの電解コンデンサを製作した。製品中の電解液中水分は1.4 wt %であった。静電容量の発現性を調べるために、電解コンデンサの静電容量を測定したところ、3319  $\mu$ Fであった。

【0025】<実施例6>厚さ40  $\mu$ m、引張強度4.0 K g / c m 巾の平滑なアルミニウム基材に相隣なるカラムの間隔が100オングストロームであるチタンの蒸着皮膜を0.1  $\mu$ mの厚さに形成し、これを陰極箔とし、陽極酸化皮膜の形成された90  $\mu$ mの陽極箔とともにセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を製作し、このコンデンサ素子に、水分1 wt %、エチレングリコール74 wt %、グルタル酸アンモニウム25 wt %からなる駆動用電解液を含浸させ、定格25 V  $\cdot$  3300  $\mu$ Fの電解コンデンサを製作した。製品中の電解液中水分は4.0 wt %であった。静電容量の発現性を調べるために、電解コンデンサの静電容量を測定したところ、3330  $\mu$ Fであった。

【0026】<比較例1>厚さ12  $\mu$ m、引張強度1.

2 K g / c m 巾の平滑なアルミニウム基材に相隣なるカラムの間隔が30オングストロームであるチタンの蒸着皮膜を0.1  $\mu$ mの厚さに形成し、これを陰極箔とし、陽極酸化皮膜の形成された90  $\mu$ mの陽極箔とともにセパレータを介して巻回してコンデンサ素子を製作し、このコンデンサ素子に、水分12 wt %、エチレングリコール74 wt %、アジピン酸アンモニウム14 wt %からなる駆動用電解液を含浸させ、定格25 V  $\cdot$  3300  $\mu$ Fの電解コンデンサを製作した。製品中の電解液中水分は15 wt %であった。静電容量の発現性を調べるために、電解コンデンサの静電容量を測定したところ、2610  $\mu$ Fであった。

【0027】<比較例2>実施例1で用いたものと同じアルミニウム基材を用い、実施例1で用いた電解液に水をさらに添加し、製品中の電解液中水分を12 wt %に保ち、定格25 V、3300  $\mu$ Fの電解コンデンサを製作した。電解コンデンサの初期の静電容量は3150  $\mu$ Fであった。

【0028】先ず、実施例1～6および比較例1～2の電解コンデンサの静電容量を表1に示す。次に、実施例1～6および比較例1～2の電解コンデンサを105  $^{\circ}$ Cの高温負荷試験(25 Vの電圧を1000時間印加する)を行ない、試験前と後の静電容量変化を求めた。その結果を表2に示す。

【0029】

【発明の効果】上述したように、本発明ではチタン薄膜および／または窒化チタン薄膜の相隣なるカラムの間隔を50～5000オングストロームとした陰極箔と、極性有機溶媒に脂肪族カルボン酸またはそのアンモニウム塩もしくはアミン塩を溶解した駆動用電解液を使用し、電解コンデンサ中の電解液の水分を0.5～8 wt %にすることにより静電容量の良好なる発現性が得られ、かつ静電容量の経時低下を防止することができるものであって、これにより高信頼性の優れた電解コンデンサを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】チタン蒸着箔皮膜構造の模式図。

【符合の説明】

1 アルミニウム基材

2 カラム

【表1】



|       | コンデンサ製品の<br>静電容量 [ $\mu$ F ] |
|-------|------------------------------|
| 実施例 1 | 3 3 6 0                      |
| 実施例 2 | 3 3 2 0                      |
| 実施例 3 | 3 3 0 0                      |
| 実施例 4 | 3 3 1 5                      |
| 実施例 5 | 3 3 1 9                      |
| 実施例 6 | 3 3 3 0                      |
| 比較例 1 | 2 6 1 0                      |
| 比較例 2 | 3 1 5 0                      |

【表2】



|       | 105℃ 1000hr<br>高温負荷試験後の<br>静電容量変化率 [%] |
|-------|--|
| 実施例 1 | - 6 %                                  |
| 実施例 2 | - 2 %                                  |
| 実施例 3 | - 4 %                                  |
| 実施例 4 | - 2 %                                  |
| 実施例 5 | - 4 %                                  |
| 実施例 6 | - 5 %                                  |
| 比較例 1 | - 15 %                                 |
| 比較例 2 | - 13 %                                 |

【図1】

